

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶: C09D 167/00, 5/03	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/20895 (43) Date de publication internationale: 12 juin 1997 (12.06.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE96/00127 (22) Date de dépôt international: 5 décembre 1996 (05.12.96) (30) Données relatives à la priorité: 9501000 6 décembre 1995 (06.12.95) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf l'US): UCB, S.A. [BE/BE], Avenue Louise 326, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MOENS, Luc [BE/BE], Ijssvogellan 30, B-1640 Sint-Genesius-Rode (BE); MAETENS, Daniel [BE/BE], Avenue René-Cornilhare 108, B-1080 Bruxelles (BE); LOOSEN, Patrick [BE/BE], Kaardijk 71, B-2870 Ruisbroek (BE); LOUTZ, Jean-Marie [BE/BE], Rue Langeveld 149A, B-1080 Bruxelles (BE). (74) Mandataire: ROELANTS, François; UCB, S.A., Dépt. D.T.B., Rue d'Anderlecht 33, B-1620 Drogenbos (BE).	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	

(54) Title: POWDERED THERMOSETTING COMPOSITIONS FOR COATINGS**(54) Titre:** COMPOSITIONS THERMODURCISSABLES EN POUDRE POUR REVÊTEMENTS**(57) Abstract**

Powdered thermosetting compositions including a binder consisting of a mixture of polyesters containing carboxyl groups, and a cross-linking agent with functional groups capable of reacting with the carboxyl groups, are disclosed. The polyesters include (a) a semi-crystalline polyester containing carboxyl groups and consisting of 85-100 mol % of 1,4-cyclohexanediol and 0-15 mol % of at least one other aliphatic and/or cycloaliphatic polyol, based on the total of alcohols, and 85-100 mol % of a straight-chain saturated dicarboxylic aliphatic acid having 4-14 carbon atoms, and 0-15 mol % of at least one other aliphatic and/or cycloaliphatic and/or aromatic polycarboxylic acid, based on the total of acids, and (b) an amorphous polyester containing carboxyl groups and consisting of 70-100 mol % of isophthalic acid and 0-30 mol % of at least one other aliphatic and/or cycloaliphatic and/or aromatic polycarboxylic acid, based on the total of acids, and 70-100 mol % of neopentylglycol and/or 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, and 0-30 mol % of at least one other aliphatic and/or cycloaliphatic polyol, based on the total of alcohols. Said powdered thermosetting compositions are particularly useful for preparing powdered varnishes and paints, and provide coatings having remarkable weather resistance, high gloss and excellent mechanical properties.

(57) Abrégé

Compositions thermodurcissables en poudre comprenant comme liant un mélange de polyesters contenant des groupes carboxyle et d'un agent de réticulation ayant des groupes fonctionnels capables de réagir avec les groupes carboxyle. Les polyesters comprennent: (a) un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle, constitué, par rapport au total des alcools, de 85 à 100 moles % de 1,4-cyclohexanediol et de 0 à 15 moles % d'au moins un autre polyol aliphatique et/ou cycloaliphatique, et, par rapport au total des acides, de 85 à 100 moles % d'un acide aliphatique dicarboxylique saturé à chaîne linéaire ayant de 4 à 14 atomes de carbone et de 0 à 15 moles % d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique, et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et (b) un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle constitués, par rapport au total des acides, de 70 à 100 moles % d'acide isophtalique et de 0 à 30 moles % d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et, par rapport au total des alcools, de 70 à 100 moles % de néopentylglycol et/ou de 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol et de 0 à 30 moles % d'au moins un autre polyol aliphatique et/ou cycloaliphatique. Ces compositions thermodurcissables en poudre sont particulièrement utiles pour la préparation de peintures et de vernis en poudre, elles fournissent des revêtements dont la résistance aux intempéries est remarquable, dont le brillant est élevé, et dont les propriétés mécaniques sont excellentes.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AI	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NI	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Bresil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Belarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovenie
CI	Côte d'Ivoire	LU	Luxembourg	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LV	Lettonie	SN	Sénégal
CN	Chine	MC	Monaco	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	MD	République de Moldova	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	TG	Togo
DE	Allemagne	ML	Mali	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MN	Mongolie	TT	Trinité et Tobago
EE	Estonie	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
ES	Espagne			UG	Ouganda
FI	Finlande			US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France			UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

thermodurcissables en poudre par revêtements.

DEFINITION

La présente invention se rapporte à des compositions thermodurcissables en poudre comprenant comme liant un mélange d'un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle, d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle, et d'un agent de réticulation ayant des groupes fonctionnels capables de réagir avec les groupes carboxyle de ces polyesters, et en particulier à des compositions thermodurcissables en poudre qui donnent par cuisson des revêtements très résistants aux intempéries et ayant de bonnes propriétés mécaniques.

L'invention se rapporte également à l'utilisation de ces compositions pour la préparation de peintures et vernis en poudre permettant de réaliser des revêtements de même type aux revêtements ainsi obtenus.

Les compositions thermodurcissables en poudre sont bien connues dans l'état de la technique et sont largement utilisées comme peintures et vernis pour le revêtement d'objets les plus divers. Les avantages de ces poudres sont nombreux: d'une part le problème des solvants est complètement supprimé, d'autre part les poudres sont utilisées à 100% vu que seule la poudre en contact direct avec le substrat est retenue par celui-ci, l'excès de poudre étant, en principe, intégralement récupérable et réutilisable. Il est pourqu岸 ces compositions en poudre sont préférées par rapport aux compositions de revêtement se présentant sous la forme de solutions dans un solvant organique.

Les compositions thermodurcissables en poudre ont déjà trouvé un large débouché dans l'enduction des appareils électroménagers, des réservoirs de l'industrie automobile, etc. Elles contiennent généralement des composés amorphes thermodurcissables constituant le liant de la peinture, des charges, des pigments, des catalyseurs et des additifs divers pour améliorer leurs propriétés d'application.

Il existe différents types de composés thermodurcissables en poudre, les compositions les plus connues contenant comme liant soit un mélange de polymères contenant des groupes carboxyle tels qu'un polyester, un polyacrylate carboxyle et de composés époxydes comme l'isocyanurate triépoxydique, ou des polymères acryliques contenant des groupes carboxyle ou des 6-hydroxy-6-oxo-1,3-dioxane-4,5-diol.

The Bureau's report also reported that several other individuals had been hospitalized and that the police had been notified. The Bureau also reported that the police had been notified of the situation and that the police had been notified of the situation.

A series of other valuable materials has previously been
discussed, including thermally-stable polyimides, which have been
employed in a wide range of polymer-coated materials. It is difficult to
prepare the films with the same high modulus and tensile strength as
those of the thermally-stable polyimides.

reculants des pigments et autres matières solides, remplissant le polyester dans la formulation des films de composition chimiquement stable en présence de pigments. La texture doit être contrôlée de manière à la température de cuisson pour former un film tendu avant que le composé à réaction de réticulation conduise au durcissement dans tout obtenir un bon étirement du film tendu sur la surface du substrat. Il faut noter que la viscosité du polyester à l'état fondu doit suffisamment basse. En effet, une viscosité très élevée à l'état fondu empêche un bon étirement du film tendu et se traduit par une perte de la régularité et du brillant de l'enduit. Enfin, la vitesse de la réaction de réticulation de la composition à une température donnée ne peut être contrôlée qu'en faisant varier la quantité et la nature de l'agent de réticulation et du catalyseur de réticulation éventuellement utilisés.

Les divers problèmes sont résolus dans les compositions en peinture dont le liant est constitué par un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle ou des groupes hydroxyle utilisés seul ou en mélange avec un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle ou hydroxyle. En effet, les propriétés des polyesters semi-cristallins permettant d'éviter dans une large mesure les inconvénients précédemment décrits et de ne le passage de la température de transition vitreuse (T_g) de la viscosité à l'état fondu et de la réactivité des polyesters amorphes.

En premier lieu, les polyesters semi-cristallins ont un point de fusion élevé et le pas croissant une basse température de transition vitreuse (T_g). Cela a pour conséquence que la viscosité à l'état fondu des polyesters semi-cristallins est beaucoup plus basse que celle des polyesters amorphes de poids moléculaire comparable. Par conséquent, dans les compositions thermiquement durcissables en peinture, on limite que les compositions de revêtement en peinture à base de polyester semi-cristallins présentent une viscosité élevée au film tendu à l'état fondu, ce qui donne des revêtements films comme on peut le voir.

En outre, grâce à la cristallinité des polyesters, les revêtements avec un agent de réticulation approprié, présentent une excellente stabilité au stockage. De plus, comparés aux polyesters amorphes, les polyesters semi-cristallins fournissent des revêtements aux propriétés mécaniques améliorées.

Les polyesters semi-cristallins sont des polymères linéaires ou ramifiés, dont les unités de base sont des acides dicarboxyliques et des alcools dihydriques. Les polyesters semi-cristallins sont caractérisés par la présence d'une phase cristalline, qui leur confère des propriétés mécaniques et thermiques supérieures à celles des polyesters amorphes. Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques.

Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques. Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques. Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques.

Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques. Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques. Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques.

Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques. Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques. Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques. Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques. Les polyesters semi-cristallins sont obtenus par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques, ou par polymérisation de monomères dicarboxyliques et dihydriques.

Personne n'a les alphabétiques linéaires ayant 1 ou 2 lettres de
caractères et éventuellement des traits de séparation, les digrammes
ayant au point de vue du nombre de lettres un caractère unique et
uniquement de 2 lettres de préférence. Le répertoire est constitué de
plus de 2 millions de mots (111 millions de préfixes pour les mots de
racines et de plus de 9 millions de hexamères pour les mots de
suffixes).

des un polyester aliphatique saturé, de préférence, de type téréphtalate, isophthalate ou phtalate, éventuellement conjugué à un diester aromatique tel que téréphtalique ou isophtalique, et de neopentylglycol, avec un peu de diméthylolpropane, et la possède un indice de viscosité d'environ 0,4 à 0,5.

[illegible]

Par ses propriétés de plastifiants de polymères semi-cristallins, présent dans les compositions thermoplastiques en poudre, selon la présente demande de brevet, permet d'obtenir des revêtements ayant une meilleure apparence générale (brillant, égalité de surface), absence de point d'orange et une meilleure flexibilité en outre, la stabilité au stockage de ces compositions n'est pas affectée par la présence de ce polyesther semi-cristallin.

La romanele de obicei internațională P.T.W. 91.114.1 conține de
compoziții termice variabile în funcție de caracteristicile
de proiectare pentru diferite aplicații. Conținutul

15. γ -benzoxazolinylsilane et β -diisocyanat en nature ou sous forme de carbamate, allant de 1 a 10, β -diisocyanat de butyrolone de propylène, de polypropylène, de polyéthylène, de tétrafluoréthylène allant de 1 a 10, β -diisocyanat d'acide α -chloro- β -hydroxy acrylique de 1 a 10.

Journal of Management Education, 30(6), 789-804

[illegible]

- a) un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle constituant par rapport au total des acides, de 50 à 100 moles-% d'acide isophthalique et de 0 à 50 moles-% d'acide téréphthalique, d'un autre poly(éthylène téréphthalique) et d'un cycloaliphatique et/ou aromatique, et par rapport au total des acides, de 50 à 100 moles-% d'un acide aliphatique dicarboxylique saturé à chaîne linéaire ayant de 4 à 14 atomes de carbone et de 0 à 15 moles-% d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique, et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et
- b) un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle constituant par rapport au total des acides, de 70 à 100 moles-% d'acide isophthalique et de 0 à 30 moles-% d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique, et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et par rapport au total des alcools, de 70 à 100 moles-% de neopentylglycol et/ou de 1,4-bis(2-hydroxyéthyl)-2-propanediol et de 0 à 30 moles-% d'au moins un autre polyol aliphatique et/ou cycloaliphatique.

Les polyesters semi-cristallins contenant des groupes carboxyle entrant dans les compositions thermoscurissables conformes à l'invention présentent un indice d'acide de 10 à 30 mg de KOH/g, de préférence de 15 à 40 mg de KOH/g.

- 3 Les polyesters semi-cristallins contenant des groupes carboxyle présentent en outre les caractéristiques suivantes :
- un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 100 000 et 200 000, de préférence entre 150 000 et 180 000;
 - un point de fusion bien défini compris entre 140 et 160 °C, déterminé par calorimétrie à balayage différentiel ou DSC selon la norme ASTM D 3418 avec une vitesse de chauffage de 10 °C/minute;
 - une température de transition vitreuse allant de 50 à 60 °C (DSC) selon la norme ASTM D 3418 avec une vitesse de chauffage de 10 °C/minute;
 - une viscosité à l'état fondu de 0,5 à 1,50 g/cm², mesurée à 270 °C, à l'aide d'un viscosimètre concentrique, comme pour le nom de viscosité "IV" selon la norme ASTM D 4247-95.

Le constituant acide du polyester semi-cristallin selon l'invention entrant dans les compositions thermoscurissables conformes à la présente invention, peut être : 80 à 100 moles-% d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne linéaire ayant de 4 à 14 atomes de carbone, tel qu'exemplé des acides qui peuvent être obtenus par la voie de synthèse à partir d'acide téréphthalique, d'acide isophthalique, d'acide phthalique, d'acide

[illegible]

Les polyesters amorphes dérivant des α -naphtalyle-1,4-dicarboxylates en série les diols, les diols dicarboxylates

Le constituant actif du polyester amide utilisé dans les
conditions thermiques décrites ci-dessus présente une densité
relative de 1,04, ce qui est en accord avec la composition

à ces caractéristiques et aux propriétés d'un tel polymère. L'inter-
action polyélectrolytique est ainsi possible avec les anhydrides possédant au
moins deux tels groupes carboxyliques. Les acides monoélectrolytiques possé-
dant un tel groupe carboxylique ne peuvent pas être utilisés pour la prépa-
ration de polyesters ramifiés. Les acides monoélectrolytiques possédant deux
groupes carboxyliques peuvent être utilisés pour la préparation de polyesters
linéaires. Les acides phtalique, isophtalique, téréphthalique, 3-acide
adipique, 4-acide adipique, 4-acide pimérique, 4-acide téréphthalique, 4-acide
isophtalique, 4-acide phénilique, et ceux de leurs anhydrides
correspondants. L'utilisation d'un acide polycarboxylique comportant
au moins trois groupes carboxyle ou son anhydride (par exemple l'acide
1, 3, 5-trianhydride triphénilique ou l'acide pyromellitique) permet la
préparation de polyesters amorphes ramifiés.

Les constituants aliphatiques de poly-ester peuvent utiliser sans inconvénient les thermocyclisations connues et se présentent sous une forme qui contient de 2 à 12 atomes de carbonyl (styrène, le 2-éthyl-1,3-butadiène, le 2-propène-1,3, utilisant seuls ou en mélange avec des alcools, les alcools résistants sont constitués d'un ou plusieurs entités poly-α-aliphatiques ou de cycloaliphatiques ou des parmi 1-hexène, styrène, le diéthylène glycol, le propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexane-méthanediol, le 2-éthyl-1,3-propanediol, le bisphénol A hydrogène et l'hydroxyacétate de neopentylglycol pour la préparation de poly-ester. On peut réaliser, en utilisant avant-couvement des poly-α-α-hydroxy-α-β-cycloaliphatiques ou des poly-α-α-triméthylolpropane, le di-triméthylolpropane, le triméthylolpropane, le pentaerythritol et leurs mélanges.

[illegible]

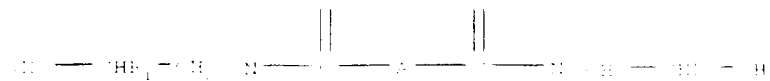
Les polyesters peuvent cristalliser soit en un seul stade et les polyesters amorphes contenant des groupements hydroxyles ou carboxyles peuvent être recristallisés par la synthèse des polyesters par cristallisation en un ou plusieurs stades. La préférence pour la cristallisation en un seul stade ou en deux stades. Les polyesters amorphes peut être synthétisés en un ou en deux stades. Les polyesters amorphes peuvent être synthétisés en un ou en deux stades. Les polyesters amorphes peuvent être synthétisés en un ou en deux stades.

De asemenea, în prezentarea activității noastre de la prepararea
de programe până la aplicarea acestor programe în practică, am
putut să realizăm o colaborare cu un mare număr de specialiști din
domeniul învățământului, care au avut o contribuție importantă la
realizarea lucrării. În colaborare cu specialiștii de la Universitatea
de Medicină și Farmacie din Iași, am realizat o parte din
conținutul prezentei lucrări.

[illegible]

best composite epoxy resins exhibited a glass temperature (T_g) of 150°C. The contentment of methyl hexamethylenepolyoxymethylene in the composite was 10% by weight. For example, 1,10-dodecylglycidyl ether was used as a hardener. The composite was cured at 150°C for 24 hours. The composite was then tested for mechanical properties. The composite was found to have a tensile strength of 100 MPa and a modulus of 2.5 GPa. The composite was also tested for thermal stability. The composite was found to have a weight loss of 10% at 300°C. The composite was also tested for electrical properties. The composite was found to have a volume resistivity of 10¹² Ω·cm. The composite was also tested for chemical resistance. The composite was found to be resistant to most organic solvents.

Les hydroxyalkylamines qui contiennent au moins un de ces radicaux se
reux fragments sont hydroxyalkyl, ainsi par exemple ceux cités
dans la demande de brevet international PCT/WO 92/14717 et répondant à
la formule générale

[illegible]

A representative of defendant may appear in the courtroom
containing a list of names of persons.

1. The following is the N.M.R. spectrum of the polymer prepared in the absence of metal salt. The polymer is soluble in CHCl_3 .

Les copolymères acryliques contiennent des groupements vinyliques résiduels, susceptibles de monomérisation de nouveau et de la réaction de copolymérisation avec d'autres monomères vinyliques et éventuellement avec d'autres monomères acryliques, présentant une structure chimique ou stérique différente de celle des monomères vinyliques et des monomères acryliques. Un exemple de ce type de copolymère acrylique est le MMA-MA, obtenu par la polymérisation

NORTH AMERICAN CHEMICAL, INC.

Au lieu de la méthode précédente, on peut également mélanger le polyester semi cristallin et le polyester amorphe. L'agent de compatibilisation est une substance auxiliaire dans un solvant tel que le diméthylformamide, lequel peut servir de dispersion homogène et empêcher ensuite le séchage par exemple par évaporation à sec ("spray drying") à une température élevée, ou par séchage par congélation.

Les peintures en vertes en poivre blanc, obtenues directement par frottement pour une application à une surface à restaurer par les techniques traditionnelles, ont été développées par les chercheurs du département d'histoire du patrimoine architectural de l'Université de la Colombie-Britannique. Elles ont été conçues pour être appliquées à des peintures murales, à des fresques, à des peintures d'architecture et à des peintures d'art. Elles ont été conçues pour être appliquées à des peintures murales, à des fresques, à des peintures d'architecture et à des peintures d'art. Elles ont été conçues pour être appliquées à des peintures murales, à des fresques, à des peintures d'architecture et à des peintures d'art.

Dans l'exemplification suivante, les parties citées dans l'exemple se sont
révisées en poids.

Exemple 1

Synthèse d'un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle en un
taux élevé.

Dans un ballon à quatre cols équipé d'un agitateur, d'une colonne de
distillation reliée à un condenseur refroidi à l'eau, d'un tube
d'admission d'azote et d'un thermomètre connecté à un
thermoregulateur, on introduit 400,6 parties de neopentylglycol et
113,7 parties de triméthylolpropane. Le contenu du ballon est chauffé
jusqu'à environ 130°C, sous agitation et sous courant d'azote, et on y
ajoute alors 114,3 parties d'acide isophtalique et 1,1 parties de
tri-*n*-butyle de stannyle comme catalyseur. On chauffe le mélange en
agitant sous azote et sous agitation jusqu'à une température d'environ
210°C. L'eau formée commence à distiller vers 180°C. Lorsque la
distillation sous la pression atmosphérique s'arrête, on établit
progressivement un vide de 50 mm Hg.

Après trois heures de chauffage à 210°C et sous 50 mm Hg, on
refroidit le mélange à 130°C, puis l'on vide le ballon alors que le
polyester est encore à l'état fondu et on laisse refroidir. Le
polyester amorphe contenant des groupes carboxyle ainsi obtenu
présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	51,43 de KOH/g
indice d'hydroxyle	3,46 de KOH/g
viscosité intrinsèque (25°C)	0,10 mPa.s
η_{sp}/C (DMSO, 25°C, 0,5 g/dl)	0,90
déterminée par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) avec une vitesse de chauffage de 10°C par minute.	

Exemple 2

Synthèse d'un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle en
taux élevé.

Dans le même montage que dans l'exemple 1, on fait réagir 400 parties
de neopentylglycol, 113,7 parties de triméthylolpropane, 114,3 parties
d'acide isophtalique, 114,3 parties d'acide téréphtalique et 1,1
parties de tri-*n*-butyle de stannyle comme catalyseur. Le polyester
amorphe contenant des groupes carboxyle ainsi obtenu présente les caractéristiques

de 1,4-cyclohexanediole et 1,4-cyclohexanediole. Après une nuit de réaction, on obtient un polyester amorphe dans le toluène.

Exemple 4a 2.

Synthèse d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle en fin de chaîne.

Dans le même réacteur qu'à l'exemple 4a 1, on place un mélange de 10,5 parties de 1,4-cyclohexanediole, 10,4 parties de bisphénol A, 4,0 parties d'acide adipique et 0,9 parties de triphényle de méthyle stanné. On chauffe le mélange réactionnel sous agitation et sous azote, jusqu'à une température d'environ 140°C, à laquelle le mélange réactionnel commence à distiller. On continue graduellement la chauffe jusqu'à la température de 180°C. Lorsque la distillation s'est arrêtée, on arrête la chauffe et on laisse le mélange de persulfate de triphényle et 1,9 parties de triphényle de méthyle stanné, le mélange réactionnel, que l'on place dans un vide de 50 mm Hg. Après deux heures sous cette pression et à 180°C, le polyester obtenu présente les caractéristiques suivantes:

	indice d'acide	11,4 mg de KOH/g
1.	indice d'hydroxyle	1,8 mg de KOH/g
	viscosité intrinsèque	4,1 dL/g (DMF)
	T _g (DMF) à 1 min.	42°C
	température de fusion DSC à 1 min.	35 à 115°C

Le polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyles en fin de chaîne, obtenu à l'exemple 4a 2, est composé de 10,5 parties de 1,4-cyclohexanediole et 10,4 parties de bisphénol A. Après une heure d'agitation, on reprend le polyester obtenu dans le toluène.

Exemple 4a 3.

Synthèse d'un polyester amorphe et d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle.

On a préparé un polyester amorphe et un polyester semi-cristallin à l'exemple 4a 1. On a également préparé un polyester amorphe et un polyester semi-cristallin à l'exemple 4a 2. On a également préparé un polyester amorphe et un polyester semi-cristallin à l'exemple 4a 3.

Le tableau 1 ci-dessous indique la nature et les quantités des matières premières utilisées à l'exemple 4a 1, 4a 2 et 4a 3. L'indice d'acide et l'indice d'hydroxyle sont donnés à la fin de la température d'indication.

HED	1,4-hydroxyhexan-2-ol
IMP	trimethylolpropane
NFA	neopentylalcohol
EPIC	epichlorohydrin, 1-chloro-2-hydroxy-3-methyl-2-propyl
HPC	hydroxypropylate, 2-hydroxy-1-propyl
AAI	trimethylolpropane
Alc	alcohol, isopentylolol

Exemple 11 - semi cristallin

Le polyester semi cristallin contenant des groupes carboxyle en deux étapes.

Dans le même réacteur que l'exemple 1, on charge 450 g parties de 1,4-cyclohexanediméthanol, 1 partie de triéthylamine, 150 parties de l'acide alaire 179, 5 parties d'acide terephthalique et 515 parties de trioctoate de n-butyl-tain. On poursuit la réaction à 235 °C, sous pression atmosphérique, jusqu'à ce que 95% de la quantité théorique d'eau de réaction a été évacuée. On obtient ainsi un polyester contenant des groupes

1. hydroxyle qui présente les caractéristiques suivantes :

indice d'acide	5 mg KOH/g
indice d'hydroxyle	53 mg KOH/g
viscosité 200 à 225 °C	200 mPa.s

On y ajoute le premier acide maintenu à 200 °C, on ajoute 150 parties d'acide terephthalique, on chauffe alors le mélange réactionnel à 235 °C. Après deux heures à cette température, on ajoute 150 parties de phosphite de tributyle au mélange réactionnel, et on place ce dernier sous un vide de 50 mm Hg. Deux heures plus tard à la même température, on obtient un polyester semi cristallin contenant des groupes carboxyle qui présente les caractéristiques suivantes :

indice d'acide	12 mg KOH/g
indice d'hydroxyle	51 mg KOH/g
viscosité 200 à 225 °C	2100 mPa.s
In 100 à 25 °C/min	2500
In 100 à 25 °C/min	2100

Le polyester est refroidi à 15 °C, et on y ajoute 2 parties de Tinuvin 111, 10 parties de Tinuvin 119 et 10 parties de Tinuvin 122. Après une heure de cristallisation, le polyester est isolé.

Le polyester semi cristallin contenant des groupes carboxyle obtenu à titre de comparaison est obtenu dans le même état que l'exemple par la même méthode de l'exemple 11, et 1404, contrairement aux polyesters cristallins utilisés dans les exemples 10 et 11, les opérations décrites dans le cadre de la présente invention, en particulier en ce qui concerne la cristallisation, sont largement prépondérantes par rapport à la 1,4-cyclohexanediméthanol. Les polyesters semi cristallins décrits dans cette demande de brevet ne cristallisent pas de manière normale.

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

synthèse d'un polyester semi cristallin contenant des groupes carboxyle en un stade

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

indice d'acide 21,5 mg KOH/g

indice d'hydroxyle 100 mg KOH/g

viscosité intrinsèque 0,4 dl/g

température de fusion 120°C

température de fusion 120°C

Exemple 2 (comparatif)

Synthèse d'un polyester semi cristallin contenant des groupes

carboxyle en un stade

dans le même réacteur qu'à l'exemple 1 on introduit 10 parties de

1,4-bis(hydroxyméthyle) et on chauffe jusqu'à environ 110°C la réaction

et non durant 10 minutes. Puis, on ajoute les 10 parties de 1,4

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

indice d'acide 21,5 mg KOH/g

indice d'hydroxyle 100 mg KOH/g

viscosité intrinsèque 0,4 dl/g

température de fusion 120°C

température de fusion 120°C

Le polyester semi cristallin contenant des groupes carboxyle est

parties de 1,4 qui donne 10 parties de 1,4

Exemple 11.

Préparation de compositions thermosensibilisées en poudre.

A partir des polyesters obtenus dans les exemples 1 à 10, on prépare une série de poudres utilisables pour la fabrication de revêtements, selon les deux formulations différentes suivantes: l'une de couleur blanche (PAL 8010) (formulation A) et l'autre de couleur brun-rouge (PAL 8014) (formulation B).

10	A) Liant	600,0 parties
	Dioxyde de titane (1)	100,0 parties
	Blanc Fix F (2)	100,0 parties
	Agent régulateur de fluidité (3)	10,0 parties
	Benzoline	5,0 parties
15	B) Liant	714,0 parties
	Bayverrax 131 (4)	45,0 parties
	Bayverrax 240 (5)	140,0 parties
	FW 2 (6)	11,0 parties
	Agent régulateur de fluidité (3)	10,0 parties
20	Benzoline	5,0 parties
	(1) Kronos 2310 (KRONOS)	
	(2) TACHTLEREN	
	(3) Reminow PV5 (WIELSE)	
	(4) BAYER	
25	(5) (DEGUSSE)	
	(6) (DEGUSSE)	

26 Le liant de ces formulations contient toujours l'agent de
27 reticulation, ainsi que, soit un mélange de polyester amorphe et de
28 polyester semi-cristallin selon l'invention, compositions 14 à 16,
29 soit, pour comparaison, un polyester amorphe seul, ou un mélange avec
30 un polyester semi-cristallin comparatif, compositions 17 à 19, comme
31 indiqué dans le tableau II.

32 L'agent de reticulation est l'isocyanurate des triisocyanyles pour
33 les compositions 14 à 16 et 17 à 19, tandis qu'il s'agit d'un
34 hydroxyalkylamide pour la composition 13 et d'un composé oxydant pour la
35 composition 10.

36 Pour la préparation des compositions en poudre, on mélange un
37 polyester amorphe et un polyester semi-cristallin, ou mélange d'abord
38 les deux polyesters, puis le blanc et, enfin, un diluant approprié, tel
39 que le benzène, le toluène ou le xylène, avant d'ajouter l'agent

TABLEAU 17

n	Type de formulation	Poly-ester amorphe	Projecteur semi cristallin	Accélérateur	Agent de formulation		
		Ex. n	quantité	Ex. n	quantité		
14	A	1	398,6	8	167,4	-	42,0 (2)
15	A	1	448,8	3a	113,2	-	39,0 (2)
16	A	1	456,1	3a	84	1,0	39,0 (2)
17	A	2	446,4	8	113,2	1,4	42,0 (2)
18	A	4	446,4	8	113,2	1,4	42,0 (2)
19	A	5	434,7	8	108,0	-	36,0 (2)
20a	A	5	437,6	3a	109,4	-	32,0 (2)
20b	A	5	455,7	3a	80,1	-	32,0 (2)
21	A	5	432,6	8	108,0	-	36,0 (2)
22	A	6	448,8	3a	113,2	-	39,0 (2)
23	A	7	476,1	3a	84,0	-	39,0 (2)
24	B	1	523,4	3a	324,3	1,0	56,0 (2)
25	B	1	495,1	3a	113,2	-	46,0 (3)
26	B	1	423,6	3a	113,2	-	70,0 (4)
2701a	A	10	556,8	-	-	-	12,0 (2)
2701b	B	10	347,7	-	-	-	70,0 (2)
2801a	B	1	433,4	11	114,7	-	56,0 (2)
2801b	B	1	435,6	11	113,2	-	56,0 (2)
3101a	A	1	558,1	-	-	-	42,0 (2)
3201	B	1	347,7	-	-	-	56,0 (2)
3301	A	1	476,1	1a	84	1,0	39,0 (2)
3401	A	1	476,1	1a	84	1,0	39,0 (2)
3501	B	1	433,4	1a	113,2	1,0	56,0 (2)
3601a	B	1	435,6	1a	113,2	1,0	56,0 (2)

1. Impédiments préparés à titre de comparaison.

2. 1,1-dihydro-2,2-diméthyl-2H-benzofuran-3H-ol de la société CIBA-GEIGY

3. 1,1-dihydro-2,2-diméthyl-2H-benzofuran-3H-ol de la société CIBA

4. 1,1-dihydro-2,2-diméthyl-2H-benzofuran-3H-ol de la société CIBA-GEIGY

1000

^a Values are means ± SD.

Les applications de vidage à l'air libre des bacs de stockage de
liquides sont généralement des installations CMA. Elles sont donc constituées
de bacs en acier ou en aluminium ou en béton armé, et de la ou des
trappes ou des épaisseurs de linéaire de la membrane. Les quantités
imposées dépassent ensuite une valeur fixe en fonction avec de
la ou de la température de l'air pendant une durée de la minute. Et
c'est par conséquent, d'un point de vue technique, aux bacs d'écoulement. Les
résultats obtenus sont portés dans le tableau IV.

^a The number of subjects who were included in each group.

1. What is the purpose of the experiment? The purpose of the experiment is to determine the effect of temperature on the rate of reaction between hydrogen peroxide and potassium iodide.

Teacher: Nelson Wolfe Wilson.

Le terme "laine" le comprendrait flexionnel, le revêtement le pousse
sur le mandrin comme pour le cuir. L'ASTM D581.

2. La norme donne la valeur obtenue dans l'essai à court-circuitement
direct, selon la norme ISO 1114.

La page donne la valeur de la résistance R pour diverses températures, et la borne ADR 10174.

Tableau III

Tempo	Brilliance	Largeur	Minimale	Amplitude	Angle	Angle
(min)	(m)	(m)	(m)	(m)	(m)	(m)
1	2	3	4	5	6	7
14	88	2H	passe	10,7	200	200
15	88	H	passe	10,1	160	110
16	90	H	passe	10,3	180	180
17	90	H	passe	10,2	180	180
18	98	H	passe	10,4	180	180
19	88	2H	passe	10,8	200	200
20a	88	H	passe	10,9	180	180
20b	92	2H	passe	10,7	200	200
21	88	2H	passe	10,4	180	180
22	88	H	passe	10,7	180	180
23	88	H	passe	10,1	180	180
24	88	H	passe	10,1	180	180
25	96	H	passe	10,8	180	180
26	98	H	passe	10,3	180	180
27a10	92	H	passe	10,1	180	180
28a10	91	H	passe	10,8	200	200
29a10	88	H	passe	8,1	180	180
30a10	93	H	passe	8,4	180	180
31a10	90	H	passe	8,4	180	180
32a10	90	H	passe	8,8	180	180
33a10	94	H	passe	7,8	180	180
34a10	95	H	passe	8,3	180	180
35a10	90	H	passe	8,0	180	180
36a10	98	H	passe	8,2	180	180

La composition utilisée est la même de comparaison.

- Les résultats montrent clairement que la composition en poly-
ester de mélange de polyesters amorphes et de polyesters semi-
cristallins, telle qu'elle a été inventée (voir la 1^{re} colonne des entrées
de points de la 1^{re} partie) possède des caractéristiques
physico-chimiques et mécaniques comparables à celles des entrées
de la 1^{re} partie, et que la 1^{re} partie des compositions de la 1^{re}
partie est comparable à celle des compositions de la 1^{re} partie.

composés ont été obtenus à 270°C. Les résultats sont présentés au tableau 1. Les résultats expérimentaux ont été regroupés.

Pour obtenir les compositions contenant uniquement des phtalates, la teneur en teneur en acide a été maintenue élevée, au point où les phtalates ont été obtenus sans les propriétés mécaniques des polyesters semi cristallins. Ainsi, dans l'état de la technique, les polyesters amorphes ont la teneur en acide phthalique est élevée, ne permet pas d'obtenir les propriétés mécaniques satisfaisantes. Les résultats sont :

Exemple 11

Enduits à base intemporelle de produits de peinture

Dans cet exemple, on compare les enduits à base intemporelle de produits de peinture obtenus avec des résines de polyester amorphe et de polyester semi cristallin de composition identique à la composition de l'invention avec celle obtenue avec des compositions non comparées à l'invention. Les résultats sont :

Les peintures pigmentées, dispersées comme décrit à l'exemple 11, sont appliquées au pistolet électrostatique sur des panneaux d'aluminium chromate dans les mêmes conditions que l'exemple 11.

Les enduits ont été soumis à un essai de vieillissement accéléré afin d'en estimer la résistance aux intempéries (voir l'exemple 11).

Les mesures de résistance aux intempéries ont été effectuées dans un environnement que l'on appelle "essai accéléré" dans lequel la mesure de vieillissement accéléré est effectuée dans laquelle on soumet les enduits à des effets intermittents de condensation de heures à 10°C, durant lesquels les effets de condensation sont simulés par des lampes UV, les autres lampes UVA (400 nm à 400 W/m²) pendant 6 heures à 60°C, selon la norme ASTM D 5894. Pour ce type de lampe, on observe une bonne corrélation avec les effets de la lumière solaire naturelle, ce qui est par exemple avec des lampes UVB, existant principalement dans la longueur d'onde de 280 nm.

Dans le tableau 11, on donne pour les enduits de peinture les valeurs de brillant mesurées dans un angle de 60° selon la norme ASTM D 523, toutes les 24 heures.

Tableau IV

Variation du brillant A (%) en fonction du temps

	numero de la composition selon l'exemple 14							
Heures	24	25	26	28	30	32	34	36
00	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	99	99	100	99	99
400	100	100	100	99	99	100	99	99
600	100	100	100	97	98	99	98	97
800	100	100	100	96	98	100	98	96
1000	100	100	100	95	98	97	98	95
1100	100	100	100	95	98	97	97	95
1400	100	100	100	97	98	97	98	96
1600	100	100	100	99	98	97	98	96
1800	100	100	100	98	98	97	98	95
2000	100	100	100	94	91	97	91	94
2200	100	100	100	60	79	90	77	63
2400	100	100	100	40	63	96	61	70
2600	100	100	100		71	96	61	71
2800	100	100	100		57	90	62	67
3000	100	100	100		42	93	61	61
3200	100	100	100			90	4	60
3400	100	100	100			91		
3600	100	100	100			89		
3800	100	100	100			87		
4000	100	100	99			87		
4200	98	98	98			86		
4400	98	98	98			84		
4600	97	97	98			84		
4800	97	97	97			84		
5000	96	96	98			83		
5200	96	97	96			81		
5400	96	96	94			77		
5600	96	94	96			76		

Table 1

Table 1: Comparison of the results of the different methods for the determination of the concentration of the different components in the sample.

6800	44	44	44	44
7000	44	44	44	44
6800	42	42	42	42
6400	40	40	40	40
6600	40	40	40	40
6800	44	44	44	44
7000	44	44	44	44
7200	47	47	47	47
7400	48	48	48	48
7600	48	48	48	48
7800	44	44	44	44
8000	42	42	42	42
8200	40	40	40	40
8400	38	38	38	38
8600	36	36	36	36
8800	34	34	34	34
9000	32	32	32	32
9200	30	30	30	30
9400	28	28	28	28
9600	26	26	26	26
9800	24	24	24	24
10000	22	22	22	22
10200	20	20	20	20
10400	18	18	18	18
10600	16	16	16	16
10800	14	14	14	14
11000	12	12	12	12
11200	10	10	10	10
11400	8	8	8	8
11600	6	6	6	6
11800	4	4	4	4
12000	2	2	2	2

Les résultats du tableau IV montrent que les compositions contenues à l'invention, à base d'un mélange d'un polyester amorphe à teneur élevée en acide isophthalique et d'un polyester semi-cristallin, qui renferme une quantité prépondérante de 1,4-bis(4-hexanediol) tétracarboxylant aromatique, fournissent des enduits qui résistent remarquablement bien au cours du temps, contrairement aux compositions à base de polyesters de l'état de la technique.

Ainsi, on voit que des enduits préparés avec les compositions 14 à 16 conservent près de 100% du brillant après 41600 heures, et même encore 50% après 11200 à 11600 heures.

Par contre, pour les enduits préparés avec les compositions de l'état de la technique, le brillant initial décroît beaucoup plus rapidement au cours du temps.

Ainsi, le brillant initial des enduits préparés avec la composition 17 n'est plus que de 5% après 11600 heures seulement. Or, il s'agit d'un polyester amorphe dont la teneur en acide isophthalique est élevée, qui est très prise pour ses performances en exposition à l'extérieur.

Les résultats sont encore plus mauvais avec la composition 18, qui contient un polyester amorphe à teneur élevée en acide téréphthalique: le brillant n'est plus que de 10% de la valeur initiale après à peine environ 1100 heures.

On constate également que l'ajout d'un polyester amorphe à teneur élevée en acide isophthalique ou de polyester semi-cristallin de l'état de la technique, détériore les propriétés de résistance aux intempéries de ce polyester amorphe. Il en est ainsi des compositions 19, 20 et 21. L'enduit obtenu avec la composition 22, qui contient le polyester semi-cristallin de l'exemple 11, mais essentiellement sous la forme téréphthalique, en mélange avec le polyester amorphe à teneur élevée en acide isophthalique de l'exemple 1, perd son brillant de manière à n'avoir qu'une valeur initiale de 50% après 11600 heures. Quant aux enduits obtenus avec les compositions 23 et 24, qui contiennent le polyester amorphe de l'exemple 11, le polyester semi-cristallin entièrement aliphatique des exemples 12 et 13, respectivement, ils perdent plus de leur brillant initial après environ 11600 heures. On voit ainsi que l'ajout d'un polyester amorphe à teneur élevée en acide isophthalique ou d'un polyester semi-cristallin à teneur élevée en 1,4-bis(4-hexanediol) tétracarboxylant, préparés selon l'invention,

1. The following information is provided for the purpose of the
information provided in the following information for the purpose of the
information provided in the following information for the purpose of the

REVENDICATIONS

1. Composition thermodurcissable en poudre comprenant :
 - a) un mélange de polyesters contenant des groupes carboxyle et d'un agent de réticulation ayant des groupes fonctionnels capables de réagir avec les groupes carboxyles, caractérisée en ce que les polyesters comprennent :
 - 10 a) un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle constituée, par rapport au total des alcools, de 55 à 100 moles% de 1,4-cyclohexanediol et de 3 à 15 moles% d'au moins un autre polyol aliphatique et/ou cycloaliphatique, et, par rapport au total des acides, de 55 à 100 moles% d'un acide aliphatique dicarboxylique saturé à chaîne linéaire ayant de 4 à 16 atomes de carbone et de 0 à 15 moles% d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique, et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et
 - 15 b) un polyester amorphe contenant des groupes carboxyle constituée, par rapport au total des acides, de 75 à 100 moles% d'acide isophthalique et de 0 à 25 moles% d'au moins un autre acide polycarboxylique aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et, par rapport au total des alcools, de 50 à 100 moles% de neopentylglycol et/ou de 1-butyl-3-éthyl-3-propylpropanediol et de 5 à 50 moles% d'au moins un autre polyol aliphatique et/ou cycloaliphatique.
 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne linéaire entrant dans la composition du polyester semi-cristallin est soit choisi parmi l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimérique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide dodecérique et/ou tétracyclododecérique, et de préférence l'acide adipique.
 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'acide polycarboxylique entrant dans la composition du polyester semi-cristallin est choisi parmi : l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide aromatique, l'acide tricarboxylique, l'acide tétracarboxylique, l'acide pentacarboxylique et/ou hexacarboxylique, et de préférence l'acide aromatique.

1. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene
 2. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene
 3. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene
 4. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene
 5. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene
 6. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene
 7. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene
 8. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene
 9. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene
 10. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2,4,4-tetrahydronaphthalene

[illegible]

1. The polymeric carbon fibre produced by recondensation of
characterised at 1000°C by complete demethanation and presence
in 100% methanolic pyridine at 100°C comprised entirely of a single
substituted benzene ring (1,3,5).

2. Les compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que le polyester semi-cristallin présente une viscosité à l'état fondu de 10 à 100 mPa.s mesurée à 250 °C, sur un diamètre d'un plateau.

Les compositions sont à base principalement des revendications 1 et caractérisées en ce que le polymère semi-cristallin est présente une température de fusion comprise entre 140°C

4) The effect of the crystallization temperature on the polymerization rate and the crystallinity of the polymer obtained was studied. The results are shown in Figure 1.

[illegible]

cyclonhexanedicarboxylique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimérique, l'acide subérique, l'acide azelaïque, l'acide sebacique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique et leurs anhydrides seuls ou en mélange.

11. compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que le polyol entrant dans la composition ou polyester amorphe (b) est choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclonhexanediméthanol, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le bisphénol A hydrogène, l'hydroxyphthalate de neopentylglycol, le triméthylolpropane, le triméthylolpropane, le triméthyloléthane, le pentaérythritol et leurs mélanges.
12. compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisées en ce que le polyester amorphe (b) présente un indice d'acide de 10 à 100, et de préférence de 10 à 70 mg de KOH/g.
13. compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisées en ce que le polyester amorphe (b) présente un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 1100 et 11000, de préférence entre 1500 et 850.
14. compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que le polyester amorphe (b) présente une viscosité à l'état fondu de 1 à 1000 mPa.s mesurée à 20 °C au rhéomètre cône plateau.
15. compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que le polyester amorphe (b) présente une température de transition vitreuse d'environ 40 à 60 °C.
16. compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisées en ce que le mélange des polyesters contient 5 à 40 de préférence 1 à 3 parties en poids de polyester semi-cristallin contenant de 10 à 20 de préférence 10 à 20 de

caractérisées par une teneur en groupes amoxyle comprise entre 10 et 20 %.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters amoxyle.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters amoxyle et des polyesters amoxylés.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters amoxyle et des polyesters amoxylés.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters amoxyle et des polyesters amoxylés.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters amoxyle et des polyesters amoxylés.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters amoxyle et des polyesters amoxylés.

Les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sont caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyesters amoxyle et des polyesters amoxylés.

14. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce qu'elles contiennent, jusqu'à 10 en poids par rapport au pentaérythritol, de 1 à 10 en poids, un stabilisant choisi parmi les composés absorbant les rayons ultraviolets et les amines à empêchement stérique.
15. Procédé de revêtement d'un article, de préférence métallique, caractérisé en ce qu'on applique sur ledit article une composition thermodurcissable en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, par dépôt par pulvérisation au pistolet électrostatique ou triboélectrique ou par dépôt en lit fluide et en ce qu'on fait subir au revêtement ainsi obtenu une cuisson à une température de 150 à 250 °C pendant une durée d'exposition de 1 à 15 minutes.
16. Articles revêtus entièrement ou partiellement par le procédé selon la revendication 15.

RECEIVED 2012

$$N_{\text{eff}}(z_{\text{dec}}) = 1.0675^{+0.0004}_{-0.0004} \text{ (Planck)} + 0.0001^{+0.0001}_{-0.0001} \text{ (CMB)} + 0.0001^{+0.0001}_{-0.0001} \text{ (Baryons)} + 0.0001^{+0.0001}_{-0.0001} \text{ (Dark Energy)} + 0.0001^{+0.0001}_{-0.0001} \text{ (Lensing)}$$

Material	Quantity	Unit Price	Total Price	Remarks
IPC 6	0090			

1. Information is sought: The following information is requested to the extent that such information is held by the relevant

1984-85 data have been obtained during the international search in the 1984 data base and, where possible, earlier forms of data.

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'I' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- 'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 1997

Date of mailing of the international search report

26.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 800, Patentstr. 2
NL-1200 HV Rijswijk
Tel.: +31 (0) 340 2040. Telex: 621 8 ponal.
Fax: +31 (0) 340 3026.

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Indication of patent family members

International Application No.

PCT/BE 96/00127

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members(s)	Publication date
EP 365428 A	25-04-90	JP 2191680 A	27-07-90
		DE 68913130 D	24-03-94
		DE 68913130 T	16-06-94

WO 9114745 A	03-10-91	AT 138967 T	15-06-96
		AU 656890 B	23-02-95
		AU 7559791 A	21-10-91
		CZ 281153 B	17-07-96
		DE 69120061 D	11-07-96
		DE 69120061 T	02-01-97
		EP 0521992 A	13-01-93
		ES 2088493 T	16-08-96
		GB 2244060 A,B	20-11-91
		PL 166308 B	31-05-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/EE/97/00127

NO D'ASSEMBLAGE (SI LE BREVET EST INTERNATIONAL)
CIB E 003D167,00 00905/03

Section 1 - La recherche internationale de brevets (PCT) a été effectuée en vertu de la loi sur la recherche internationale de brevets (PCT)

R. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A ÉTÉ EFFECTUÉE

La recherche internationale de brevets a été effectuée dans le domaine de la chimie des polymères
CIB 6 009D

La documentation citée dans ce rapport a été examinée dans la mesure où les documents cités ont été jugés pertinents pour la recherche internationale de brevets

Base de données de la recherche internationale de brevets (PCT) de la base de données de la recherche internationale de brevets (PCT) de la recherche internationale de brevets

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 8451 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-315386 XP002010679 & JP 59 197 426 A (TAKEDA CHEMICAL IND KK) , 9 Novembre 1984 voir abrégé	1-11
A	EP 0 365 428 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 25 Avril 1990 voir revendications 1-8; exemple 6	1-11
A	WO 91 14745 A (COURTAULDS COATINGS) 3 Octobre 1991 cité dans la demande voir revendications 1-29	1-26

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou être pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"F" document antérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée: 14 Mars 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale: 26.03.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale: Office Européen des Brevets, P.B. 8018 Patendaan 2, NL-2280 HV Rijswijk, Tel: (+31 70) 340-2040, Ex: 31 601 epon, Fax: (+31 70) 340-3015

Fonctionnaire autorisé: Decocker, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à la famille de brevets

Recherche internationale

PC1/BE 96/00127

Document(s) cité(s) ou rapport de recherche	Date de publication	Membres de la famille de brevets	Date de publication
EP 365428 A	25-04-90	JP 2191680 A	27-07-90
		DE 68913130 D	24-03-94
		DE 68913130 T	16-06-94
WO 9114745 A	03-10-91	AT 138967 T	15-06-96
		AU 656890 B	23-02-95
		AU 7559791 A	21-10-91
		CZ 281153 B	17-07-96
		DE 69120061 D	11-07-96
		DE 69120061 T	02-01-97
		EP 0521992 A	13-01-93
		ES 2088493 T	16-08-96
		GB 2244060 A,B	20-11-91
		PL 166308 B	31-05-95

